

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

REC'D 06 APR 2001

WIPO PCT

PCT/JP00/08959

日 本 国 特 許 庁

27.03.01

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

EKV

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 2月16日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-037658

出 願 人

Applicant (s):

大日本印刷株式会社

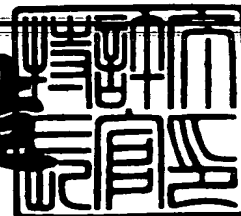
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2001年 2月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3006956

【書類名】 特許願
【整理番号】 P000261
【提出日】 平成12年 2月16日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B32B 27/00
B32B 27/08
H01M 2/00
C09J 5/06

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市ヶ谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷
株式会社内

【氏名】 山下 力也

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市ヶ谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷
株式会社内

【氏名】 奥下 正隆

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市ヶ谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷
株式会社内

【氏名】 山田 一樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市ヶ谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷
株式会社内

【氏名】 宮間 洋

【特許出願人】

【識別番号】 000002897
【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社
【代表者】 北島 義俊

【代理人】

【識別番号】 100111659

【弁理士】

【氏名又は名称】 金山 聡

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013055

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808512

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリマー電池用包装材料およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも基材層、接着層、化成処理層、アルミニウム、化成処理層、接着樹脂層、ヒートシール性フィルム層からなり、ポリエチレンからなるヒートシール性フィルム層が酸変性ポリエチレンを接着樹脂としてサンドイッチラミネートされた層であることを特徴とするポリマー電池用包装材料。

【請求項2】 化成処理がリン酸クロメート処理であることを特徴とする請求項1に記載のポリマー電池用包装材料。

【請求項3】 アルミニウムの両面に化成処理を施し、基材と前記化成処理を施した一方の面とをドライラミネートした後、前記化成処理を施した他の面とヒートシール性フィルム層をポリエチレンフィルムとし、酸変性ポリエチレン樹脂を接着樹脂として、サンドイッチラミネート法により得られた積層体を後加熱により、前記接着樹脂がその軟化点以上になる条件に加熱することを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法。

【請求項4】 少なくとも基材層、接着層、アルミニウム、化成処理層、接着樹脂層、ヒートシール性フィルム層からなり、ポリエチレンからなるヒートシール性フィルム層が酸変性ポリエチレンを接着樹脂としてサンドイッチラミネートされた層であることを特徴とするポリマー電池用包装材料。

【請求項5】 化成処理がリン酸クロメート処理であることを特徴とする請求項4に記載のポリマー電池用包装材料。

【請求項6】 アルミニウムの片面に化成処理を施し、基材と前記アルミニウムの化成処理を施さない面とをドライラミネートした後、前記化成処理を施した面とヒートシール性フィルム層をポリエチレンフィルムとし、酸変性ポリエチレン樹脂を接着樹脂として、サンドイッチラミネート法により得られた積層体を後加熱により、前記接着樹脂がその軟化点以上になる条件に加熱することを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、防湿性、耐内容物性を有する、固体有機電解質（高分子ポリマー電解質）を持つポリマー電池用包装材料に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

ポリマー電池とは、リチウム2次電池ともいわれ、高分子ポリマー電解質を持ち、リチウムイオンの移動で電流を発生する電池であって、正極・負極活物質が高分子ポリマーからなるものを含むものである。

リチウム2次電池の構成は、正極集電材（アルミニウム、ニッケル）／正極活性物質層（金属酸化物、カーボンブラック、金属硫化物、電解液、ポリアクリロニトリル等の高分子正極材料）／電解質層（プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、炭酸ジメチル、エチレンメチルカーボネート等のカーボネート系電解液、リチウム塩からなる無機固体電解質、ゲル電解質）／負極活性物質（リチウム金属、合金、カーボン、電解液、ポリアクリロニトリルなどの高分子負極材料）／負極集電材（銅、ニッケル、ステンレス）及びそれらを包装する外装体からなる。

ポリマー電池の用途としては、パソコン、携帯端末装置（携帯電話、PDA等）、ビデオカメラ、電気自動車、エネルギー貯蔵用蓄電池、ロボット、衛星等に用いられる。

前記ポリマー電池の外装体としては、金属をプレス加工して円筒状または直方体状に容器化した金属製缶、あるいは、最外層、アルミニウム、シーラント層から構成される積層体を袋状にしたものが用いられていた。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

しかるに、ポリマー電池の外装体として、次のような問題があった。金属製缶においては、容器外壁がリジッドであるため、電池自体の形状が決められてしまう。そのため、ハード側を電池にあわせる設計をするため、該電池を用いるハードの寸法が電池により決定されてしまい形状の自由度が少なくなる。

そこで、積層体を袋状にしてポリマー電池本体を収納するパウチタイプまたは

、前記積層体をプレス成形して凹部を形成し、該凹部にポリマー電池本体を収納するエンボスタイプが開発されている。エンボスタイプは、パウチタイプと比較して、よりコンパクトな包装体を得られる。いずれのタイプの外装体であっても、ポリマー電池としての防湿性あるいは耐突き刺し性等の強度、絶縁性等は、ポリマー電池の外装体として欠かせないものである。

そして、ポリマー電池用包装材料としては、少なくとも、基材層、バリア層、ヒートシール性フィルム層からなる積層体とする。そして、前記各層の層間の接着強度が、ポリマー電池の外装体として必要な性質に影響をあたえることが確認されている。例えば、バリア層とヒートシール性フィルム層との接着強度が不十分であると、外部から水分の浸入の原因となり、ポリマー電池を形成する成分中の電解質と前記水分との反応により生成するフッ化水素酸により前記アルミニウム面が腐食して、バリア層とヒートシール性フィルム層との間にデラミネーションが発生する。また、前記エンボスタイプの外装体とする際に、前記積層体をプレス成形して凹部を形成するが、この成形の際に最外層とバリア層との間にデラミネーションが発生することがある。

そこで、本発明者らは、アルミニウム面に対して、酸変性ポリプロピレンのエマルジョンを塗布、焼付けして皮膜を形成し、酸変性ポリプロピレン樹脂を接着樹脂とするサンドイッチラミネート法によりヒートシール性フィルムをラミネートすると、接着強度は改善されることを確認したが、前記酸変性ポリプロピレンのエマルジョンコート後の焼付けに時間がかかり生産効率が良くなかった。

また、ヒートシール性フィルム層にポリプロピレンフィルムを用いた場合、ヒートシール部の耐寒性が悪く、 -20°C 以下で保存し、落下させた場合、ヒートシール部にクラックが入り、さらにヒートシール部が割れ、内容物が漏れる場合があった。

本発明の目的は、ポリマー電池包装に用いる材料として、ポリマー電池本体の保護物性ととともに、生産性の良い製造方法を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも基材層、接着層、化成処理層、アルミニウム、化成処理

層、接着樹脂層、ヒートシール性フィルム層からなり、ポリエチレンからなるヒートシール性フィルム層が酸変性ポリエチレンを接着樹脂としてサンドイッチラミネートされた層であることを特徴とするポリマー電池用包装材料であって、化成処理がリン酸クロメート処理であることを含む。その製造方法は、アルミニウムの両面に化成処理を施し、基材と前記化成処理を施した一方の面とをドライラミネートした後、前記化成処理を施した他の面とヒートシール性フィルム層をポリエチレンフィルムとし、酸変性ポリエチレン樹脂を接着樹脂として、サンドイッチラミネート法により得られた積層体を後加熱により、前記接着樹脂がその軟化点以上になる条件に加熱するものである。また、少なくとも基材層、接着層、アルミニウム、化成処理層、接着樹脂層、ヒートシール性フィルム層からなり、ポリエチレンからなるヒートシール性フィルム層が酸変性ポリエチレンを接着樹脂としてサンドイッチラミネートされた層であることを特徴とするポリマー電池用包装材料であって、化成処理がリン酸クロメート処理であることを含み、アルミニウムの片面に化成処理を施し、基材と前記アルミニウムの化成処理を施さない面とをドライラミネートした後、前記化成処理を施した面とヒートシール性フィルム層をポリエチレンフィルムとし、酸変性ポリエチレン樹脂を接着樹脂として、サンドイッチラミネート法により得られた積層体を後加熱により、前記接着樹脂がその軟化点以上になる条件に加熱するポリマー電池用包装材料の製造方法である。

【 0 0 0 5 】

【発明の実施の形態】

本発明は、防湿性、耐内容物性、及び、生産性のよいポリマー電池用包装材料であって、バリア層の両面に化成処理を施し、ポリエチレンからなるヒートシール性フィルム層をサンドイッチラミネート法によりラミネートし、その後、加熱により接着強度を向上することを特徴とする。

図 1 は、本発明のポリマー電池用包装材料における積層体の構成を説明する断面図である。図 2 は、ポリマー電池のパウチタイプの外装体を説明する斜視図である。図 3 は、ポリマー電池のエンボスタイプの外装体を説明する斜視図である。

図 4 は、エンボスタイプにおける成形を説明する、(a) 斜視図、(b) エン

ボス成形された外装体本体、(c) X_2-X_2 部断面図、(d) Y_1 部拡大図である。図5は、ポリマー電池用包装材料を製造するサンドイッチラミネートを説明する概念図である。図6は、ポリマー電池用包装材料とタブとの接着における接着性フィルムの装着方法を説明する斜視図である。

【0006】

ポリマー電池用包装材料が、例えばナイロン／接着層／アルミニウム／接着層／ポリエチレンであり、前記接着層がドライラミネート法により形成されていると、ポリマー電池の外装体がエンボスタイプの場合、プレス成形において、前記側壁部においてアルミニウムと基材層との間が剥離するデラミネーションがおこることが多く、また、ポリマー電池本体を外装体に収納してその周縁をヒートシールする部分においてもデラミネーションの発生があった。

また、電池の構成要素である電解質と水分との反応により生成するフッ化水素により、アルミニウムの内面側表面が侵され、デラミネーションを起こすことがあった。

【0007】

そこで、本発明者らは、エンボス成形時、ヒートシール時において、デラミネーションの発生のない積層体であって、また、耐内容物性のあるポリマー電池用の外装体として満足できる包装材料について鋭意研究の結果、アルミニウムの両面に化成処理を施し、また、アルミニウムの内容物側の化成処理面に、不飽和カルボン酸グラフト線状低密度ポリエチレン等の酸変性ポリエチレン（以下、PEaと記載することがある）を接着性樹脂として押出しポリエチレンフィルムをサンドイッチラミネート法により積層した後、得られた積層体を後加熱することによって、前記課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0008】

本発明のポリマー電池用包装材料の層構成は、図1に示すように、少なくとも基材層11、接着層16、化成処理層15(1)、アルミニウム12、化成処理層15(2)、接着樹脂層13、ヒートシール性フィルム層（ポリエチレンフィルム）14からなる積層体であり、前記接着樹脂層13により、ポリエチレンフィルム14がサンドイッチラミネートされ、さらに、後述する後加熱により接着

強度の向上を図ったものである。

【0009】

本発明は、図1に示すように、バリア層12の両面に化成処理層15を設けること、ポリエチレンフィルム14をバリア層12の内面側に、接着樹脂13を押し出してサンドイッチラミネートして積層し、さらに、形成された積層体を後加熱により、接着樹脂の軟化点以上に加熱するものである。

【0010】

ポリマー電池用包装材料はポリマー電池本体を包装する外装体を形成するものであって、その外装体の形式によって、図2に示すようなパウチタイプと、図3(a)、図3(b)または図3(c)に示すようなエンボスタイプとがある。前記パウチタイプには、三方シール、四方シール等およびピロータイプ等の袋形式があるが、図2は、ピロータイプとして例示している。

また、前記エンボスタイプとしては、図3(a)に示すように、片面に凹部を形成しても良いし、図3(b)に示すように、両面に凹部を形成してポリマー電池本体を収納して周縁の四方をヒートシールして密封しても良い。また、図3(c)に示すような折り部をはさんで両側に凹部形成して、ポリマー電池を収納して3辺をヒートシールする形式もある。

本発明におけるポリマー電池用包装材料の層構成は、図1に示すように、少なくとも最外層11、化成処理層15、バリア層12、化成処理層15、接着樹脂層13およびヒートシール性フィルム層14からなる積層体であり、前記ヒートシール性フィルム層14は、サンドイッチラミネート法により積層するものである。そして、前記ヒートシール性フィルム層は未延伸のポリエチレンフィルム（以下、PE）からなるものである。そして、エンボスタイプの外装体の場合には、ポリマー電池本体を包装する収納部となる凹部を形成するために成形性の優れた積層体であることが要求される。次に、積層体の各層を構成する材料および貼り合わせについて説明する。

【0011】

本発明における前記最外層11は、延伸ポリエステルまたはナイロンフィルムからなるが、この時、ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート

、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、共重合ポリエステル、ポリカーボネート等が挙げられる。またナイロンとしては、ポリアミド樹脂、すなわち、ナイロン6、ナイロン6, 6、ナイロン6とナイロン6, 6との共重合体、ナイロン6, 10、ポリメタキシリレンアジパミド(MXD6)等が挙げられる。

【0012】

前記最外層11は、ポリマー電池として用いられる場合、ハードと直接接触する部位であるため、基本的に絶縁性を有する樹脂層がよい。フィルム単体でのピンホールの存在、および加工時のピンホールの発生等を考慮すると、最外層は6 μm 以上の厚さが必要であり、好ましい厚さとしては12~25 μm である。

【0013】

本発明においては、最外層11は耐ピンホール性および電池の外装体とした時の絶縁性を向上させるために、積層化することも可能である。

最外層を積層体化する場合、最外層が2層以上の樹脂層を少なくとも一つを含み、各層の厚みが6 μm 以上、好ましくは、12~25 μm である。最外層を積層化する例としては、図示はしないが次の1)~7)が挙げられる。

- 1) 延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン
- 2) 延伸ナイロン／延伸延伸ポリエチレンテレフタレート

また、包装材料の機械適性（包装機械、加工機械の中での搬送の安定性）、表面保護性（耐熱性、耐電解質性）、2次加工としてポリマー電池用の外装体をエンボスタイプとする際に、エンボス時の金型と最外層との摩擦抵抗を小さくする目的で、最外層を多層化、最外層表面にフッ素系樹脂層、アクリル系樹脂層、シリコーン系樹脂層等を設けることが好ましい。例えば、

- 3) フッ素系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート（フッ素系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成）

-
- 4) シリコーン系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート（シリコーン系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成）

- 5) フッ素系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン

- 6) シリコーン系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン

7) アクリル系樹脂／延伸ナイロン（アクリル系樹脂はフィルム状、または液状コーティング後乾燥で硬化）

【0014】

前記バリア層12は、外部からポリマー電池の内部に特に水蒸気が浸入することを防止するための層で、バリア層単体のピンホール、及び加工適性（パウチ化、エンボス成形性）を安定化し、かつ耐ピンホール性をもたせるために厚さ15 μm 以上のアルミニウム、ニッケルなどの金属、又は、無機化合物、例えば、酸化珪素、アルミナ等を蒸着したフィルムなども挙げられるが、バリア層として好ましくは厚さが20～80 μm のアルミニウムとする。

ピンホールの発生をさらに改善し、ポリマー電池の外装体のタイプをエンボスタイプとする場合、エンボス成形におけるクラックなどの発生のないものとするために、本発明者らは、バリア層として用いるアルミニウムの材質が、鉄含有量が0.3～9.0重量%、好ましくは0.7～2.0重量%とすることによって、鉄を含有していないアルミニウムと比較して、アルミニウムの展延性がよく、積層体として折り曲げによるピンホールの発生が少なくなり、かつ前記エンボスタイプの外装体を成形する時に側壁の形成も容易にできることを見出した。前記鉄含有量が、0.3重量%未満の場合は、ピンホールの発生の防止、エンボス成形性の改善等の効果が認められず、前記アルミニウムの鉄含有量が9.0重量%を超える場合は、アルミニウムとしての柔軟性が阻害され、積層体として製袋性が悪くなる。

【0015】

また、冷間圧延で製造されるアルミニウムは焼きなまし（いわゆる焼鈍処理）条件でその柔軟性・腰の強さ・硬さが変化するが、本発明において用いるアルミニウムは焼きなましをしていない硬質処理品より、多少または完全に焼きなまし処理をした軟質傾向にあるアルミニウムがよい。

前記、アルミニウムの柔軟性・腰の強さ・硬さの度合い、すなわち焼きなましの条件は、加工適性（パウチ化、エンボス成形）に合わせ適宜選定すればよい。たとえば、エンボス成形時のしわやピンホールを防止するためには、成形の程度に応じた焼きなましされた軟質アルミニウムを用いることができる。

【0016】

本発明の課題に対して、本発明者らは、鋭意研究の結果、ポリマー電池用包装材料のバリア層12であるアルミニウム表、裏面に化成処理を施すことによって、前記包装材料として満足できる積層体とすることができた。前記化成処理とは、具体的にはリン酸塩、クロム酸塩、フッ化物、トリアジンチオール化合物等の耐酸性皮膜を形成することによってエンボス成形時のアルミニウムと基材層との間のデラミネーション防止と、ポリマー電池の電解質と水分とによる反応で生成するフッ化水素により、アルミニウム表面の溶解、腐食、特にアルミニウムの表面に存在する酸化アルミが溶解、腐食することを防止し、かつ、アルミニウム表面の接着性（濡れ性）を向上させ、エンボス成形時、ヒートシール時の基材層とアルミニウムとのデラミネーション防止、電解質と水分との反応により生成するフッ化水素によるアルミニウム内面側でのデラミネーション防止効果が得られた。

各種の物質を用いて、アルミニウム面に化成処理を施し、その効果について研究した結果、前記耐酸性皮膜形成物質のなかでも、フェノール樹脂、フッ化クロム（3）化合物、リン酸の3成分から構成されたものを用いるリン酸クロメート処理が良好であった。

【0017】

前記化成処理は、ポリマー電池の外装体がパウチタイプの場合には、アルミニウムの最内層側の片面だけでよい。

ポリマー電池の外装体がエンボスタイプの場合には、アルミニウムの両面に化成処理することによって、エンボス成形の際のアルミニウムと基材層との間のデラミネーションを防止することができる。アルミニウムの両面に化成処理した積層体をパウチタイプに用いてもよい。

【0018】

前記化成処理面に、酸変性ポリエチレンを接着樹脂として押出してポリエチレンフィルムをサンドイッチラミネートすると、化成処理面への押出酸変性ポリエチレン樹脂の接着性が悪く、その対策として、本発明者らは、前記化成処理面に、酸変性ポリエチレンのエマルジョン液をロールコート法等により塗布し、乾燥

後、170～200℃の温度で焼付けを行った後、前述の酸変性ポリエチレンを接着樹脂としてサンドイッチラミネートすると、その接着強度はよくなるが、前記焼付けの加工速度は極めて遅く、生産性の悪いものである。

【0019】

そこで、本発明者らは、酸変性ポリエチレンの塗布、焼付けが無くとも、安定した接着強度を示す積層方法について鋭意研究の結果、基材層と両面に化成処理したバリア層の片面とをドライラミネートし、バリア層の他の面に酸変性ポリエチレンの接着樹脂により、ヒートシール性フィルム層となるポリエチレンフィルムをサンドイッチラミネートして積層体とした後、該積層体を前記接着樹脂がその軟化点以上になる条件に加熱することによって、所定の接着強度を有する積層体とすることができた。

前記加熱の具体的な方法としては、熱ロール接触式、熱風式、近または遠赤外線等の方法があるが、本発明においてはいずれの加熱方法でもよく、前述のように、接着樹脂がその軟化点温度以上に加熱できればよい。

【0020】

また、別の方法としては、前記、サンドイッチラミネートの際に、アルミニウムのヒートシール性フィルム層側の表面温度が酸変性ポリエチレン樹脂の軟化点に到達する条件に加熱することによっても接着強度の安定した積層体とすることができた。前記酸変性PEは(1)密度 0.91 g/cm^3 以上、ビガット軟化点80℃以上、融点110℃以上の線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、(2)密度 0.92 g/cm^3 以上、ビガット軟化点80℃以上、融点115℃以上の中密度ポリエチレン(MDPE)、(3)密度 0.94 g/cm^3 以上、ビガット軟化点90℃以上、融点125℃以上である高密度ポリエチレン(HDPE)をベースレジンとし、不飽和カルボン酸を用い酸変性重合した単体又はブレンド物である。

また、前記前記酸変性PEには、密度が 900 kg/m^3 以下の低結晶性のエチレンーブテン共重合体、低結晶性のプロピレンーブテン共重合体、あるいは、非晶性のエチレンープロピレン共重合体、非晶性のプロピレンーエチレン共重合体やエチレンーブテンープロピレン共重合体等を5%以上添加して柔軟性を付与

し、耐折り曲げ性の向上、成形時でのクラック防止を行ってもよい。

【 0 0 2 1 】

本発明のポリマー電池用包装材料の積層体として、前記、基材層、バリア層、ヒートシール性フィルム層（P E）の他に、バリア層とヒートシール性フィルム層との間に中間層を設けてもよい。中間層は、ポリマー電池用包装材料としての強度向上、バリア性の改善安定化などのために積層されることがある。

【 0 0 2 2 】

本発明の積層体における前記の各層には、適宜、製膜性、積層化加工、最終製品 2 次加工（パウチ化、エンボス成形）適性を向上、安定化する目的のために、コロナ処理、ブラスト処理、酸化処理、オゾン処理等の表面活性化処理をしてもよい。

【 0 0 2 3 】

本発明のポリマー電池用包装材料における積層体のヒートシール性フィルム層には、ポリエチレンが好適に用いられる。ヒートシール性フィルム層にポリエチレンを用いるのは、ポリエチレン同士でのヒートシール性がよいこと、防湿性、耐熱性等のポリマー電池用包装材料のヒートシール性フィルム層としての要求される保護物性を有し、また、ラミネート加工性の良さ、エンボス成形性の良さ等により、望ましい材質である。

また、ヒートシール性フィルム層に用いられるポリエチレンとしては、（１）密度 0.91 g/cm^3 以上、ビガット軟化点 80°C 以上、融点 110°C 以上の線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、（２）密度 0.92 g/cm^3 以上、ビガット軟化点 80°C 以上、融点 115°C 以上の中密度ポリエチレン（MDPE）、（３）密度 0.94 g/cm^3 以上、ビガット軟化点 90°C 以上、融点 125°C 以上である高密度ポリエチレン（HDPE）の単体又はブレンド物の単層あるいは多層品が用いられる。

【 0 0 2 4 】

また、前記ポリエチレンには、密度が 900 kg/m^3 以下の低結晶性のエチレンーブテン共重合体、低結晶性のプロピレンーブテン共重合体、あるいは、非晶性のエチレンープロピレン共重合体、非晶性のプロピレンーエチレン共重合体や

エチレン-ブテン-プロピレン共重合体等を 5 % 以上添加して柔軟性を付与し、耐折り曲げ性の向上、成形時でのクラック防止を行ってもよい。或は、ポリプロピレンを添加することで、成形やパウチ製袋する工程での滑り性を付与することもできる。

【 0 0 2 5 】

ただし、ポリエチレンは金属に対するヒートシール性がないため、ポリマー電池におけるタブ部のヒートシールの際には、図 6 (a)、図 6 (b)、図 6 (c) に示すように、タブと積層体のヒートシール性フィルム層との間に、金属と P E との双方に対してヒートシール性を有する接着フィルムを介在させることにより、タブ部での密封性も確実となる。前記接着フィルムは、図 6 (d)、図 6 (e)、図 6 (f) に示すように、タブの所定の位置に巻き付けても良い。

前記接着性フィルムとしては、前記不飽和カルボングラフトポリオレフィン、金属架橋ポリエチレン、エチレンまたはプロピレンとアクリル酸、またはメタクリル酸との共重合体からなるフィルムを用いることができる。

【 0 0 2 6 】

本発明のポリマー電池用包装材料における基材とバリア層の化成処理面とは、ドライラミネート法によって貼り合わせることが望ましい。

前記、基材とアルミニウムのリン酸クロメート処理面とのドライラミネートに用いる接着剤としては、ポリエステル系、ポリエチレンイミン系、ポリエーテル系、シアノアクリレート系、ウレタン系、有機チタン系、ポリエーテルウレタン系、エポキシ系、ポリエステルウレタン系、イミド系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、シリコン系の各種接着剤を用いることができる。

【 0 0 2 7 】

【実施例】

本発明のポリマー電池用包装材料について、実施例によりさらに具体的に説明する。

化成処理は、いずれも、処理液として、フェノール樹脂、フッ化クロム (■) 化合物、リン酸からなる水溶液を、ロールコート法により、塗布し、皮膜温度が 1 8 0 ℃ 以上となる条件において焼き付けた。クロムの塗布量は、 1 0 m g / m ²

（乾燥重量）である。

実施例 1、比較例 1、比較例 3 及び比較例 5 は、パウチタイプの外装体で、いずれも、50 mm 巾、長さは、80 mm のピロータイプのパウチを製袋し、ポリマー電池本体を収納して密封シールした。

なお、実施例 2、比較例 2、比較例 4 及び比較例 6 は、エンボスタイプの外装体で、いずれも片面エンボスタイプとし、成形型の凹部（キャビティ）の形状を 30 mm × 50 mm、深さ 3.5 mm としてプレス成形して成形性の評価をした。

なお、各例とも、ポリマー電池のタブのシール部には、接着フィルムとして、厚さ 20 μ m の不飽和カルボン酸グラフト線状低密度ポリエチレンからなるフィルムをタブのシール部に巻き付けてヒートシールした。

〔実施例 1〕（パウチタイプ）

アルミニウム 20 μ m の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面に延伸ポリエステルフィルム（厚さ 16 μ m）をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理したアルミニウムの他の面に、軟化点 90℃、融点 122℃の酸変性ポリエチレンを接着樹脂として、20 μ m の厚さに押出して、（線状低密度ポリエチレンフィルム（LLDPE フィルム、軟化点 115℃、融点 123℃、厚さ 30 μ m）をサンドイッチラミネートし、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が 110℃になる様に加熱して検体実施例 1 を得た。

〔実施例 2〕（エンボスタイプ）

アルミニウム 40 μ m の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン 25 μ m をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理した他の面に、軟化点 120℃、融点 130℃の酸変性ポリエチレン（高密度ポリエチレン：HDPE）を接着樹脂として、20 μ m の厚さに押出して、HDPE フィルム（軟化点 125℃、融点 132℃、厚さ 30 μ m）をサンドイッチラミネート

し、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が 140℃になる様に加熱して検体実施例 2 を得た。

〔比較例 1〕（パウチタイプ）

アルミニウム 20 μ m の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面に延伸

ポリエステルフィルム 12 μm をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理したアルミニウムの他の面に、軟化点 90℃、融点 122℃ の酸変性ポリエチレン（線状低密度ポリエチレン、軟化点 115℃、融点 123℃、LLDPE）を接着樹脂として、20 μm の厚さに押出して、LLDPE フィルム（厚さ 30 μm ）をサンドイッチラミネートして検体比較例 1 を得た。

〔比較例 2〕（エンボスタイプ）

アルミニウム 40 μm の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン 25 μm をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理した他の面に、軟化点 120℃、融点 130℃ の酸変性ポリエチレン（高密度ポリエチレン：HDPE）を接着樹脂として、20 μm の厚さに押出して、HDPE フィルム（軟化点 125℃、融点 132℃、厚さ 30 μm ）をサンドイッチラミネートして検体比較例 2 を得た。

〔比較例 3〕（パウチタイプ）

アルミニウム 20 μm の一方の面に延伸ポリエステルフィルムをドライラミネート法により貼り合わせ、次に、アルミニウムの他の面に、軟化点 90℃ の酸変性ポリエチレン（線状低密度ポリエチレン：LLDPE）、融点 115℃ を接着樹脂として、20 μm の厚さに押出して、LLDPE フィルム（軟化点 115℃、融点 123℃、厚さ 30 μm ）をサンドイッチラミネートし、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が 130℃ になる様に加熱して検体比較例 3 を得た。

〔比較例 4〕（エンボスタイプ）

アルミニウム 40 μm の一方の面にナイロン 25 μm をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、アルミニウムの他の面に、軟化点 120℃、融点 130℃ の酸変性ポリエチレン（高密度ポリエチレン：HDPE）を接着樹脂として、20 μm の厚さに押出して、HDPE フィルム（軟化点 125℃、融点 132℃、厚さ 30 μm ）をサンドイッチラミネートし、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が 150℃ になる様に加熱して検体比較例 4 を得た。

〔比較例 5〕（パウチタイプ）

アルミニウム 20 μm の一方の面に延伸ポリエステルフィルムをドライラミネート法により貼り合わせ、次に、アルミニウムの他の面に、軟化点 120℃ の酸

変性ポリプロピレンを接着樹脂として、 $20\mu\text{m}$ の厚さに押出して、ポリプロピレンフィルム（軟化点 140°C 、融点 157°C 、厚さ $30\mu\text{m}$ ）をサンドイッチラミネートし、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が 150°C になる様に加熱して検体比較例5を得た。

〔比較例6〕（エンボスタイプ）

アルミニウム $40\mu\text{m}$ の一方の面に延伸ポリエステルフィルムをドライラミネート法により貼り合わせ、次に、アルミニウムの他の面に、軟化点 120°C の酸変性ポリプロピレンを接着樹脂として、 $20\mu\text{m}$ の厚さに押出して、PPフィルム（軟化点 140°C 、融点 157°C 、厚さ $30\mu\text{m}$ ）をサンドイッチラミネートし、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が 150°C になる様に加熱して検体比較例6を得た。

＜エンボス成形、包装＞

得られた各検体の実施例1、比較例1、比較例3および比較例5はパウチとして製袋し、実施例2、比較例2、比較例4および比較例6はプレス成形し、それぞれポリマー電池本体を包装して下記の評価を行った。

＜評価方法＞

1) 成形時のデラミネーション

成形直後にアルミニウムと基材層とのデラミネーションの有無を確認した。

2) 耐内容物性

保存条件として、各検体を、 60°C 、 $90\% \text{RH}$ の恒温槽に、7日間保存した後に、アルミニウムとPEのデラミネーションの有無を確認した。

3) ヒートシール時のデラミネーション

ヒートシール直後にアルミニウムと最内樹脂層とのデラミネーションの有無を確認した。

4) 耐寒性

重量 20g の内容物を充填し、ヒートシールにより密封した検体を、 -40°C 環境下で、 50cm の高さから自由落下させ、ヒートシール部のクラックの有無を確認した。

＜結果＞

実施例 1、実施例 2 とともに、エンボス成形時、ヒートシール時のデラミネーションはなく、耐内容物に起因するデラミネーション、また、 -40°C の環境下での落下でのヒートシール部のクラックも認められなかった。

比較例 1、比較例 2、比較例 3 および比較例 5 はともに、ヒートシール時に、おけるデラミネーションは認められなかった。比較例 2 におけるエンボス成形時のデラミネーションもなかった。しかし、比較例 1、比較例 2、比較例 3 および比較例 5 はともに、内容物側のデラミネーションは 1 0 0 検体中、すべてに認められた。

比較例 4 および比較例 6 共に、ヒートシール時に、それぞれ 1 0 0 検体中 4 0、4 6 検体にデラミネーションがあった。さらに、耐内容物性に起因するデラミネーションは 1 0 0 検体中、すべてに認められた。

比較例 5 および 6 は、 -40°C 下での 5 0 c m 高さからの落下で、ヒートシール部のクラックが、それぞれ 1 0 0 検体中 2 0 個発生した。

【 0 0 2 8 】

【発明の効果】

本発明のポリマー電池用包装材料におけるアルミニウムの両面に施した化成処理によって、エンボス成形時、及びヒートシール時の基材層とアルミニウムとの間でのデラミネーションの発生を防止することができ、また、ポリマー電池の電解質と水分との反応により発生するフッ化水素によるアルミニウム面の腐食を防止することにより、アルミニウムとの内容物側の層とのデラミネーションをも防止できる顕著な効果を示す。

また、ヒートシール性フィルム層の P E フィルムは、酸変性 P P を接着性樹脂としてサンドイッチラミネート法により積層できるので生産性がよく、また後加熱処理により、ポリマー電池用包装材料として必要な接着強度を得ることができるのでポリマー電池の外装体として利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のポリマー電池用包装材料における積層体の構成を説明する断面図である。

【図 2】

ポリマー電池のパウチタイプの外装体を説明する斜視図である。

【図 3】

ポリマー電池のエンボスタイプの外装体を説明する斜視図である。

【図 4】

エンボスタイプにおける成形を説明する、(a) 斜視図、(b) エンボス成形された外装体本体、(c) X_2-X_2 部断面図、(d) Y_1 部拡大図である。

【図 5】

ポリマー電池用包装材料を製造するサンドイッチラミネートを説明する概念図である。

【図 6】

ポリマー電池用包装材料とタブとの接着における接着性フィルムの装着方法を説明する斜視図である。

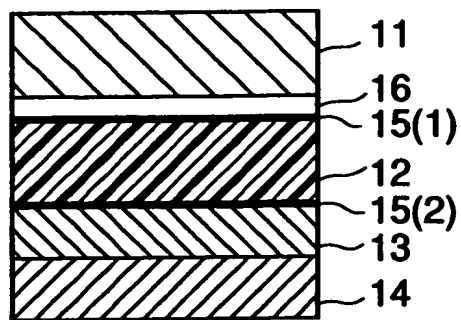
【符号の説明】

- 1 ポリマー電池
- 2 ポリマー電池本体
- 3 セル（蓄電部）
- 4 タブ（電極）
- 5 外装体
- 6 接着フィルム（タブ部）
- 7 凹部
- 8 側壁部
- 9 シール部
- 10 積層体（ポリマー電池用包装材料）
- 11 基材層
- 12 アルミニウム（バリア層）
- 13 接着樹脂層
- 14 ヒートシール性フィルム層（ポリエチレンフィルム）
- 15 化成処理層

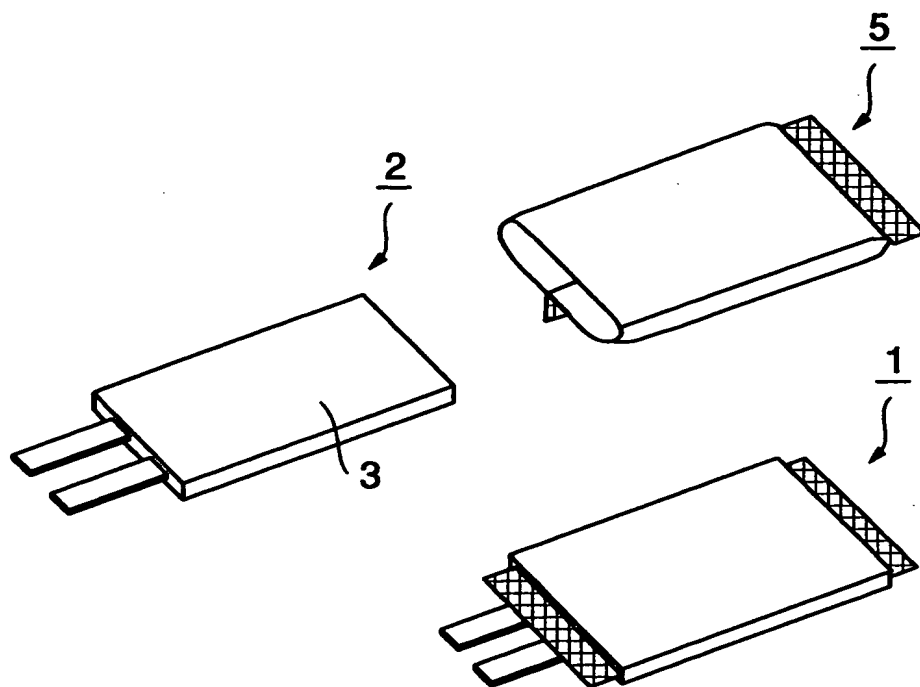
- 1 6 接着層
- 2 0 プレス成形部
- 2 1 オス型
- 2 2 メス型
- 2 3 キャビティ
- 3 0 サンドイッチラミネート装置
- 3 1 押出機
- 3 2 ダイ
- 3 3 溶融樹脂膜
- 3 4 チルロール
- 3 5 圧着ロール
- 3 6 ラミネート基材
- 3 7 積層体

【書類名】 図面

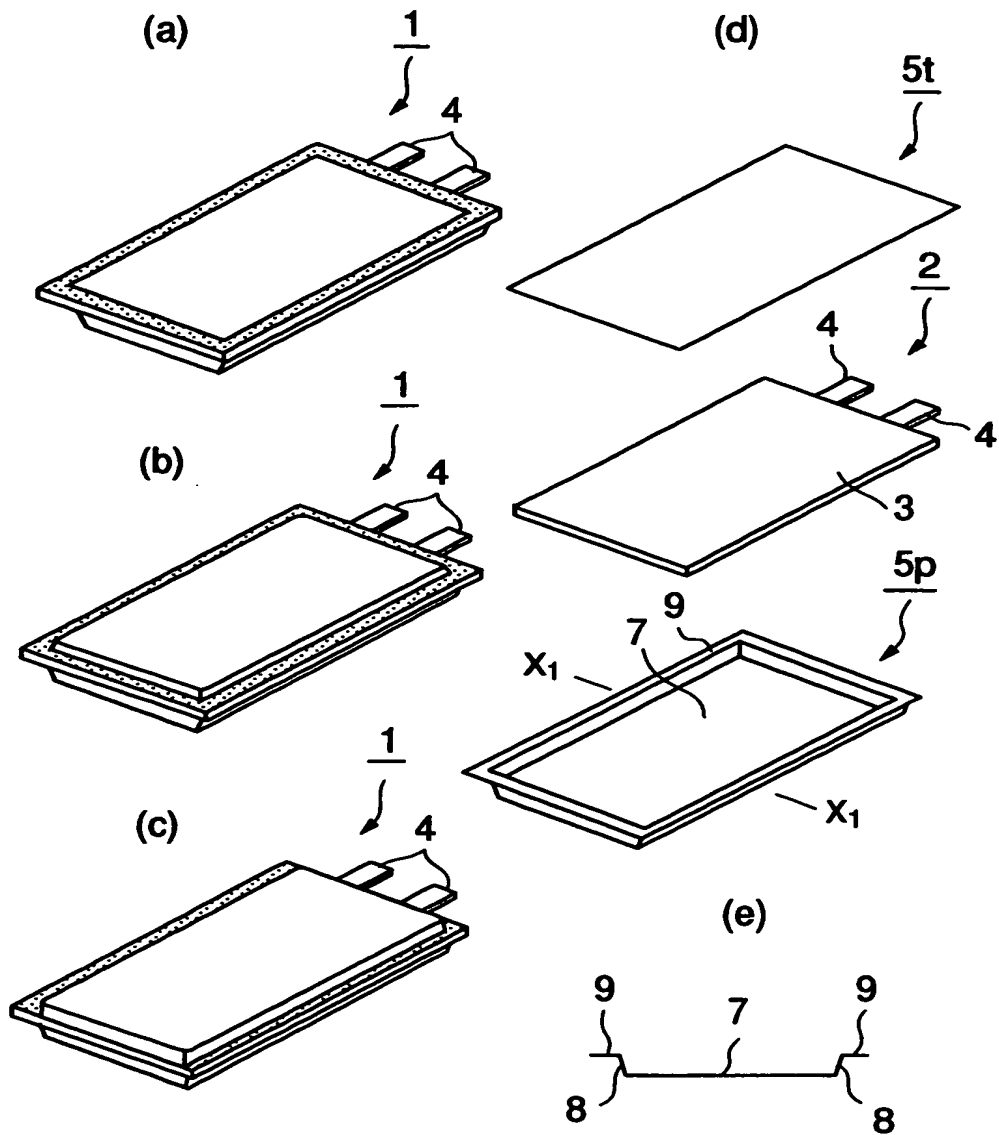
【図 1】



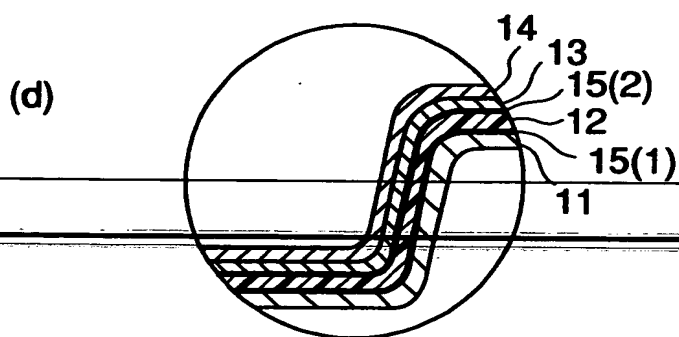
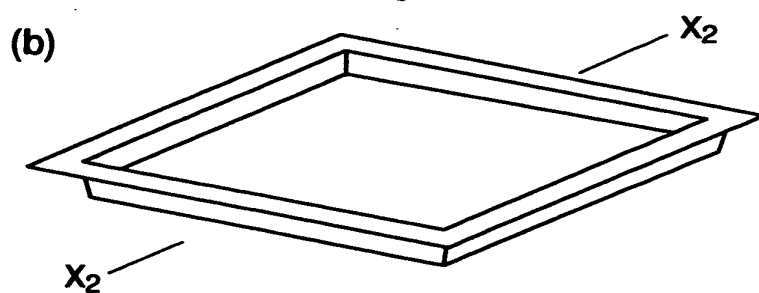
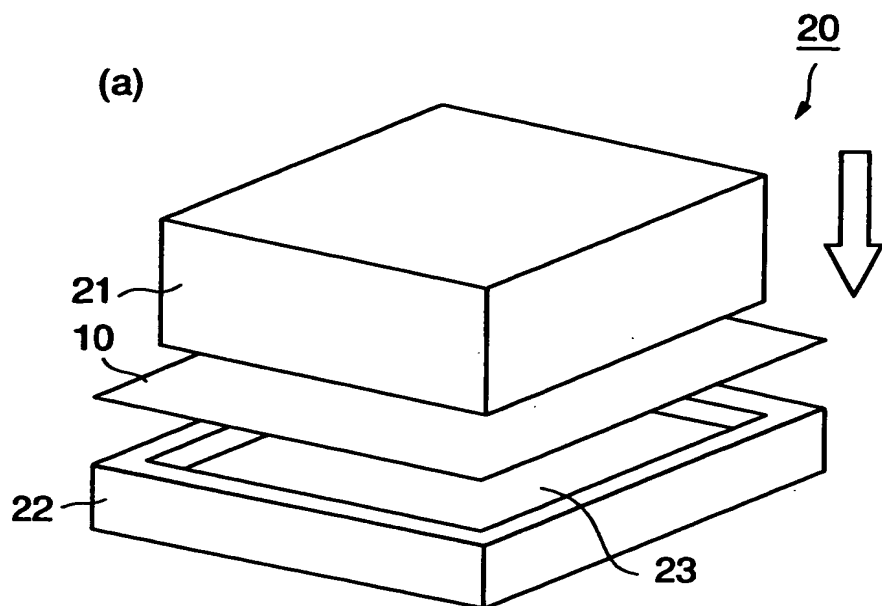
【図 2】



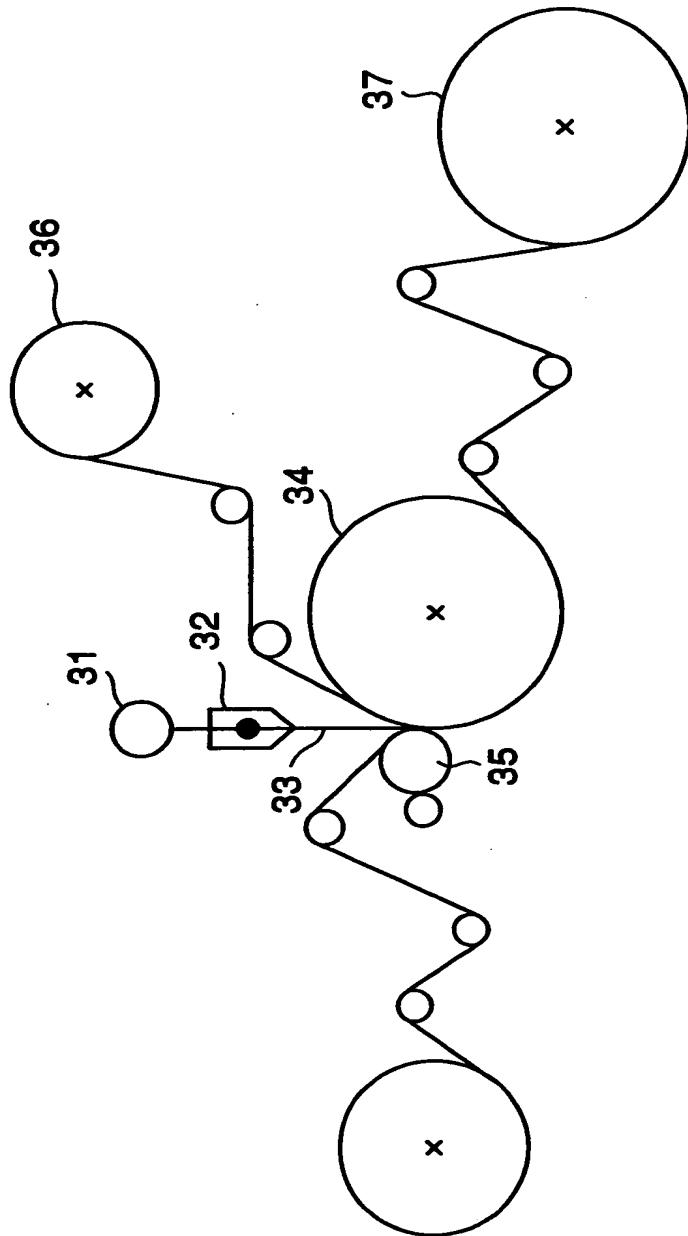
【図 3】



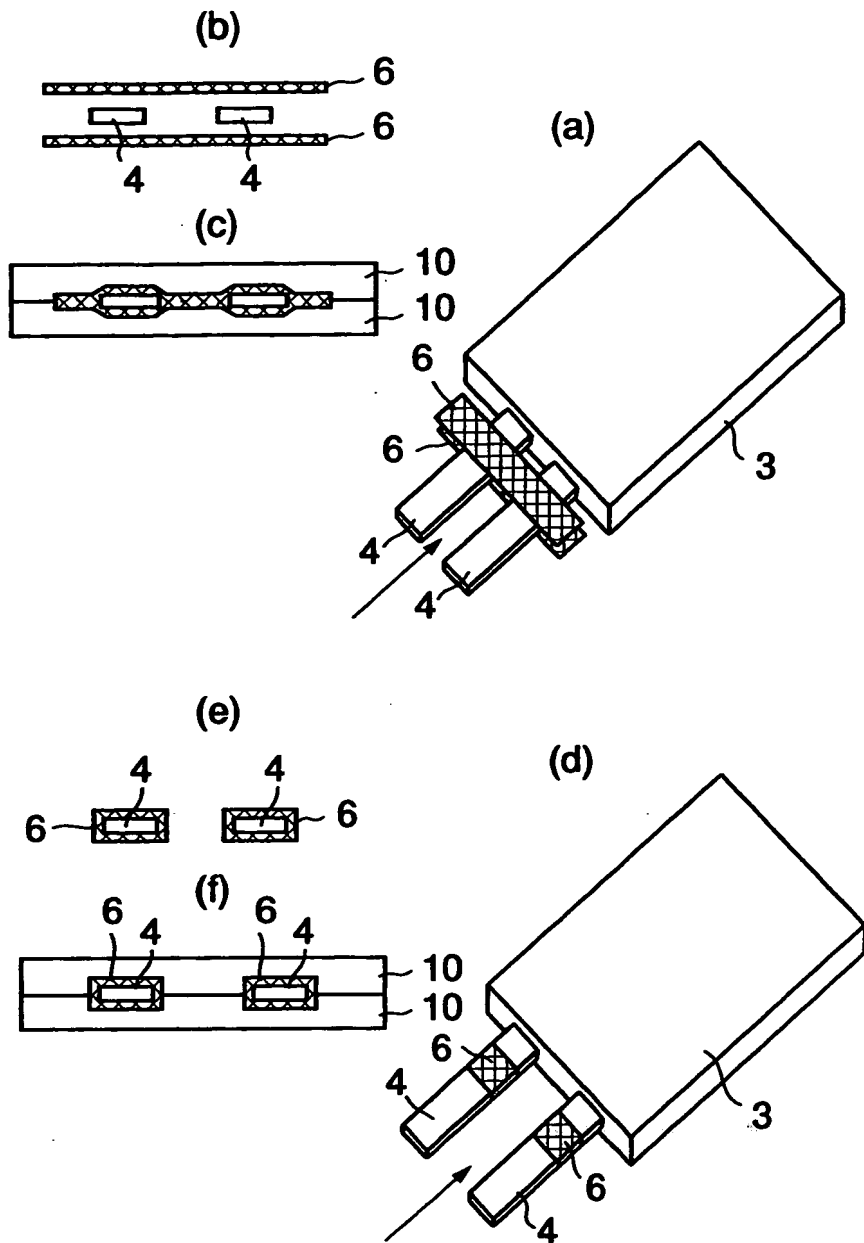
【図4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリマー電池包装に用いる材料として、ポリマー電池本体の保護物性とともに、生産性の良い製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも基材層、接着層、化成処理層、アルミニウム、化成処理層、接着樹脂層、ヒートシール性フィルム層からなり、ポリエチレンからなるヒートシール性フィルム層が酸変性ポリエチレンを接着樹脂としてサンドイッチラミネートされた層であることを特徴とするポリマー電池用包装材料とする。その製造方法は、アルミニウムの両面に化成処理を施し、基材と前記化成処理を施した一方の面とをドライラミネートした後、前記化成処理を施した他の面とヒートシール性フィルム層をポリエチレンフィルムとし、酸変性ポリエチレン樹脂を接着樹脂として、サンドイッチラミネート法によりラミネートして得られた積層体を後加熱により、前記接着樹脂がその軟化点以上になる条件に加熱するものである。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002897]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

氏 名 大日本印刷株式会社